

Ag_{12.4}In_{3.8}Sb_{55.2}Te_{28.6} 可擦拭相變化型光碟(CD-RW) 衰退機制探討

張延瑜 周麗新

Department of Materials Science and Engineering, National Tsing Hua University

Hsinchu, 300, Taiwan, R.O.C

Phone : 03-5742612, FAX : 03-5722366, E-mail : lhchou@mse.nthu.edu.tw

摘要: 在衰退碟片中，觀察到孔洞生成、記錄跡變形、組成偏析與新相生成等現象，增加讀取訊號的不均勻性，造成碟片衰退。

國科會計劃編號: NSC90-2215-E-007-035.

1. 導論

AgInSbTe 合金為 CD-RW[1]與 DVD-RW[2]的記錄層材料之一。可擦拭相變化型光碟在多次寫擦之後會產生衰退現象，但 AgInSbTe 材料的衰退機制卻乏人探討。因此，我們以 Ag_{12.4}In_{3.8}Sb_{55.2}Te_{28.6} 作為記錄材料的 CD-RW 進行研究，藉由觀察衰退前後碟片微結構及組成的變化，探討其衰退機制，以期能找到增進碟片覆寫次數的方向。

2. 實驗步驟

使用結構為：polycarbonate substrate (1.2 mm)/ ZnSiO₂ (118 nm)/ Ag_{12.4}In_{3.8}Sb_{55.2}Te_{28.6} (20 nm)/ ZnS-SiO₂ (44 nm)/AlTi (100 nm)的 CD-RW 試片，以自動化程式控制燒錄機(寫入/擦拭功率約為 15/7.5 mW)，於 CD 4X 線速度下進行全軌(full track)試片的製備。使用型號 JEOL FX-II 2010 電子顯微鏡(TEM)觀察微結構變化，並採用 TEM 附屬能量散佈分析儀(Energy Dispersive X-ray Spectrometer, EDS)來分析記錄層 plane-view 的組成變異。

3. 結果與討論

圖 1 為不同寫入次數下，3T pit jitter 的變化情形。由圖中可以發現，在寫入 500 與 1000 次時，jitter 值已遠超過碟片規格，可以斷定碟片已發生衰退。以此衰退碟片進行 TEM 微結構觀察，結果如圖 2 所示。由圖 2(a)可以發現，在 100 次覆寫時，並沒有孔洞的生成。而在 500 次覆寫之後，在軌道中央處有孔洞的生成，如圖 2(b)所示。這些孔洞的分布並不均勻，而其最大直徑約為 30 nm。隨著覆寫次數的增加，孔洞數目增加而尺寸變大。在 1000 次覆寫之後，針孔的最大直徑已增加到 80 nm，如圖 2(c)所示。由圖 2 中還可發現在衰退試片中，記錄跡之寬度及形狀均與未衰退前有所不同，其寬度變窄而形狀較不規則。孔洞的生成與記錄跡的不規則性，均會造成 jitter 值的增加而產生衰退現象。

圖 3(a)是寫入 100 次 land 區域的 cross-section TEM 影像，由於所有訊號是在 groove 區域寫入及擦拭，land 區域所受的熱影響遠較 groove 區域小，其結構幾乎與初始化時相同，因此我們可以用 land 區域的厚度作為膜厚標準值。圖 3(b)為寫入 100 次 groove 區域的 cross-section TEM 影像，由圖中可以發現覆寫 100 次時在記錄膜中並沒有孔洞的生成，而記錄膜厚度則與 land 區域相同(20.4 nm)。寫入 500 次後，可以發現針孔自下介電層開始生成，其深度為 14 nm，並未貫穿記錄膜，如圖 3(c)所示。寫入 1000

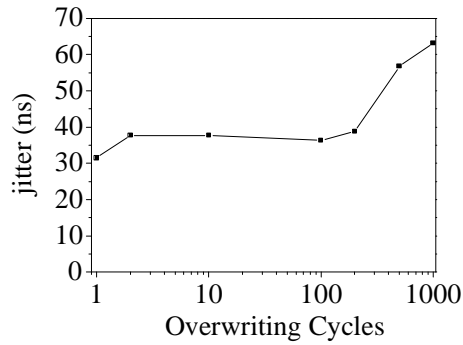


圖 1 $\text{Ag}_{12.4}\text{In}_{3.8}\text{Sb}_{55.2}\text{Te}_{28.6}$ CD-RW 在燒錄機四倍速寫錄下，寫入次數對 3T pit jitter 值的影響。

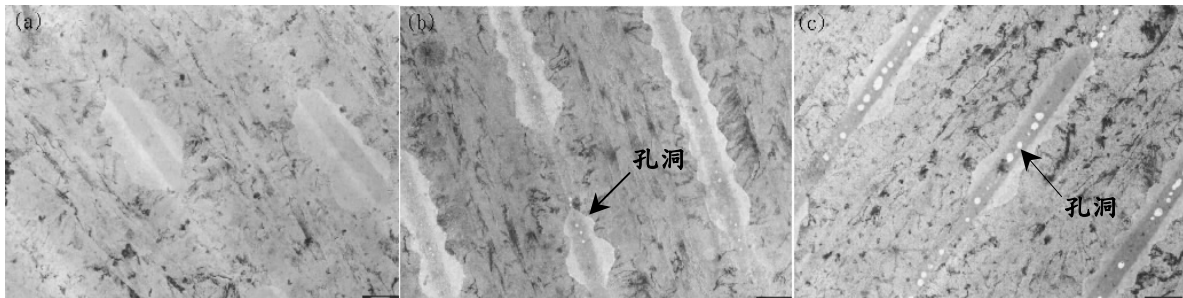


圖 2 使用燒錄機四倍速寫入 (a).100, (b).500 與 (c).1000 次的 plane-view TEM 圖形。

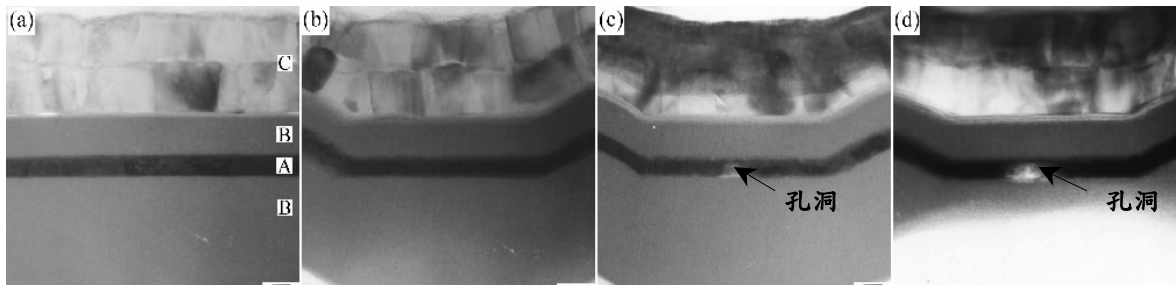


圖 3 (a).軌道(land)區域與寫入(b).100, (c).500 以及 (d).1000 次 軌溝(groove)區域的 cross-section TEM 圖形。標示 A, B 與 C 分別為 $\text{Ag}_{12.4}\text{In}_{3.8}\text{Sb}_{55.2}\text{Te}_{28.6}$ 記錄層, ZnS-SiO_2 介電層與 AlTi 反射層。

次後，孔洞變大且幾乎穿透記錄膜，但記錄膜厚度仍維持在 20.4 nm，如圖 3(d)所示。

孔洞生成的位置與 H. Minemura 等人進行溫度模擬所得的最高溫度的區域相同。在非晶記錄跡生成時，該位置最後凝固，因此可能有部分在此氣體聚集或是因冷卻時體積收縮而產生孔洞。而衰退試片的記錄跡變形現象，可能是微結構及組成的變化，導致材料光學性質與熱傳性質的改變所造成。首先，軌道兩側的結晶區在經過多次寫擦後，受熱影響而使結晶性變佳，熱傳導性增加。而當孔洞產生後，由於該區域缺乏吸光材料，因此造成寫錄時的熱源量變少。熱傳導性增加與熱源量變少會造成寫錄的溫度下降與熔化區域變小，故衰退試片記錄跡的寬度變窄。而孔洞的不連續性，則造成記錄跡的變形：有孔洞區域的記錄跡寬度較窄，無孔洞區域的記錄跡寬度較寬。

孔洞生成可能伴隨著偏析或結構的改變，因此我們採用 EDS 來分析記錄層 plane-view 的組成變異，其結果如圖 4 所示。因為 In 含量太少，不足以被 EDS 準確分析，因此在計算元素原子百分比時，僅考慮 Ag、Sb 與 Te 三種元素。由圖中可以發現 Ag 濃度則幾乎維持定值，但 Sb 與 Te 元素的組成在靠近軌道中央區域有些許的偏析現象：Sb 元素的原子百分比朝軌道中央減少，而 Te 元素的原子百分比則朝軌道中央增加。隨著覆寫次數的增加，偏析變得更明顯。

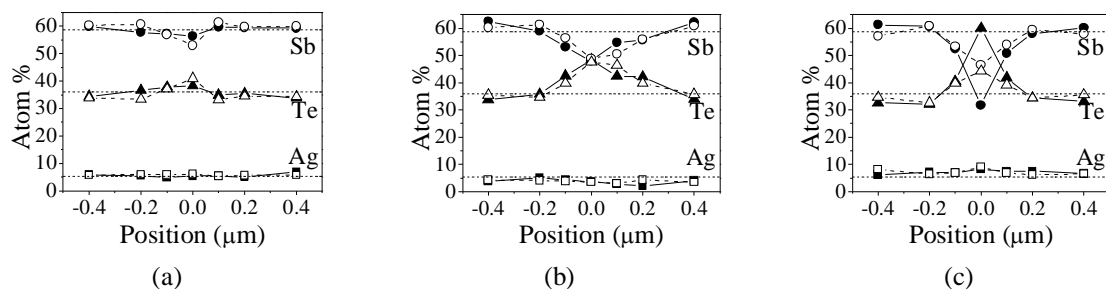


圖 4 寫入(a).100，(b).500 與(c).1000 次，plane-view 垂直軌道方向的記錄膜元素分布情形。零點位置取在 groove 的中央。

衰退試片的組成偏析現象，可能與記錄層元素的蒸氣壓與擴散能力有關。當寫入脈衝照射時，記錄層局部區域溫度高於熔點成為液體，再經由快速淬火而生成非晶記錄跡。在高溫時，材料的蒸氣壓與擴散能力均上升。當孔洞生成後，產生部分“自由體積”，而熔融狀態下記錄膜的各元素可在“自由體積”釋放氣體達到飽和蒸氣壓，而在冷卻後，過飽和的蒸氣會在該處凝固，使記錄層產生組成偏析。因此，蒸氣壓最高的元素 Te，在冷卻凝固後於孔洞處偏析的量最大，此推論與衰退碟片的 EDS 結果一致。而另外一種可能導致偏析的因素是寫錄時因區域性溫度差異下，導致記錄膜自由能變化，產生擴散現象而造成偏析。

由於在多次寫錄後，記錄層在 groove 中央有明顯的偏析現象，而記錄層組成的變異，可能導致新相的生成。因此，我們特別針對此區域作分析其結晶相，發現了新相 hexagonal Sb_2Te_3 的產生，如圖 5(a) 所示。然而，初始化碟片的結晶相只有 $d=6.145 \text{ f.c.c.}$ 相。因此，hexagonal Sb_2Te_3 的發現印證了新相的生成。而在沒有偏析發生的區域，如 land 區域，其結晶相則仍為 f.c.c. 相，如圖 5(b) 所示。

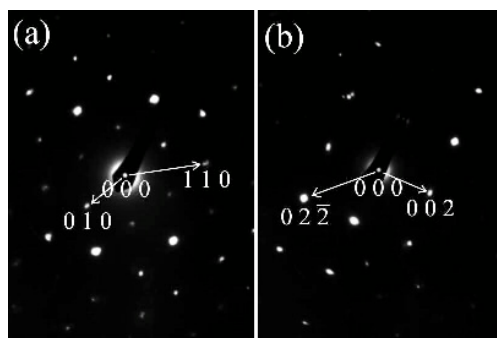


圖 5 覆寫 500 次試片的選區繞射圖形(aperture size $0.16 \mu\text{m}$)：(a).groove 中央區域([0 0 3] pole of hex. Sb_2Te_3)；(b).未記錄區域([1 0 0] pole of f.c.c. phase)

孔洞生成、記錄跡變形、組成偏析與新相的生成，均會導致局部區域反射率值的變化，增加讀取訊號的不均勻性，使 jitter 值上升，而產生衰退現象。而這些衰退現象的產生，與寫錄時的溫度有很大的關連性。使用較低的寫擦功率，降低寫錄時的溫度，可以使衰退次數增加。如要再增加碟片的覆寫次數，則須重新設計碟片的光學與熱傳性質，如碟片結構或是各層膜材料的改變等。

4. 結論

在衰退碟片中，觀察到孔洞生成、記錄跡變形、組成偏析與新相生成等現象。這些微結構與組成的變化均會導致讀取訊號的不均勻性增加，使 jitter 值上升，造成碟片的衰退。

誌謝

感謝王訓勇與王堆城先生實驗上的協助，以及利碟公司在儀器設備上的協助。此計劃係由國科會計劃 NSC90-2215-E-007-035 補助。

參考資料

- [1] H. Iwasaki, M. Harigaya, et al., "Completely Erasable Phase Change Optical Disc II: Application of Ag-In-Sb-Te Mixed-Phase System for Rewritable Compact Disc Compatible with CD-Velocity and Double CD-Velocity," Jpn. J. Appl. Phys. **32**, 5241 (1993).
- [2] E. Muramatsu, et al., "The New Re-writable Disc system for Digital Versatile Disc," Jpn. J. Appl. Phys. **37**, 2257 (1998).
- [3] H. Minemura, et al., "Three-dimensional analysis of overwritable phase-change optical disks," J. Appl. Phys. **67**, 2731 (1990).